

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001842

International filing date: 08 February 2005 (08.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-033981
Filing date: 10 February 2004 (10.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 1 0 日
Date of Application:

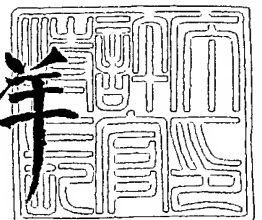
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 3 3 9 8 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 3 3 9 8 1]

出 願 人 旭化成ケミカルズ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 X1031535
【提出日】 平成16年 2月10日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07C 29/04
C07C 49/00

【発明者】
【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成ケミカルズ株式会社内
【氏名】 角田 隆

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内
【氏名】 赤岸 賢治

【発明者】
【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成ケミカルズ株式会社内
【氏名】 渡部 敦司

【特許出願人】
【識別番号】 303046314
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
【代表者】 藤原 健嗣

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 228095
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

水蒸気の下、少なくとも 1 種のアルケンを含有する原料を気相で酸化物触媒と接触させて反応を行うことによって、該アルケンに対応するアルコール及び／又はケトンを製造する方法であって、(a)～(c)の要件を満たすことを特徴とする上記アルコール及び／又はケトンを製造する方法。

(a) 該酸化物触媒がモリブデン及び／又はスズの酸化物を含有し、

(b) 該反応を分子状酸素を供給しない条件で、流動床反応器と再生器間で該触媒を循環させる方式で行ない、

(c) 該反応器から該再生器間及び／又は該再生器から該反応器間に、ストリッパ部を設ける。

【請求項 2】

前記ストリッパ部を再生器から反応器間に設けることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記アルケンが 1-ブテン及び／又は 2-ブテンであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記酸化物触媒がモリブデン及びスズの酸化物を含有し、モリブデンとスズの原子比 $X = \frac{M_o}{S_n + M_o}$ が、 $0 \leq X < 0.50$ の範囲であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記酸化物触媒がモリブデン及びスズの酸化物を含有し、モリブデンとスズの原子比 $X = \frac{M_o}{S_n + M_o}$ が、 $0.01 \leq X \leq 0.24$ の範囲であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】アルコール及び／又はケトンを製造する方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、水蒸気の存在下、酸化物触媒を用いて、気相でアルケンから対応するアルコール及び／又はケトンを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水蒸気の存在下、気相反応によりアルケンから対応するアルコール及び／又はケトン製造する例としては、例えば、プロピレンからのアセトンの製造、1-ブテン又は2-ブテンからのメチルエチルケトン (MEK) の製造、シクロヘキセンからのシロヘキサノンの製造、イソブテンからのtert-ブタノールの製造等が挙げられる。これらの生成物はいずれも化学出発原料や溶剤として工業上極めて重要な化学物質である。

上記の反応の従来技術には、主として、パラジウム化合物等の貴金属触媒を用いるワッカー型の反応と、モリブデン、タングステン、スズ、コバルト等の非貴金属の複合酸化物触媒を用いる反応が挙げられる。

【0003】

前者のワッカー型反応の例としては、パラジウム及び／又はパラジウム化合物と塩化銅をシリカ、アルミナ等の担体に担持した触媒を用いて、オレフィン、酸素、水蒸気の存在下でカルボニル化合物を製造する方法がある (例えば、特許文献1参照。)

特許文献1の実施例には塩化パラジウムと塩化銅をシリカに担持した触媒を用いて、1-ブテンからメチルエチルケトン (MEK) を製造する記載がある。

他に塩化物を触媒に用いない例として、オレフィン類を水蒸気の存在下に酸素又は酸素含有気体によって気相酸化してアセトアルデヒド又はケトン類を製造するに際し、触媒としてパラジウム塩及びバナジル塩を活性炭に担持させた触媒を使用する方法がある (例えば、特許文献2参照。)

【0004】

特許文献2の実施例には硫酸パラジウムと硫酸バナジルを活性炭に担持した触媒を用いて、プロピレンからアセトンを製造する記載がある。

しかしながら、これらの触媒は非常に高価な貴金属を用いる上、本発明者らの追試によれば、両触媒共に短時間で活性劣化が認められた。

一方、貴金属触媒を用いない後者の例としては、モリブデン酸化物と均一に担体に分布した微粒子状のスズ酸化物とからなる触媒を用いて、オレフィンと酸素とを水蒸気の存在下で反応させる方法がある (例えば、特許文献3参照。)

特許文献3の実施例には二酸化スズと三酸化モリブデンをシリカに担持した触媒を用いて、プロピレンからアセトンを製造する記載がある。

【0005】

また、類似の触媒を用いた例として、酸化モリブデン、酸化スズ、特定量のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を担体に担持させた触媒を用いて、オレフィンと蒸気との混合物を反応させる方法がある。 (例えば、特許文献4参照。)

特許文献4の実施例には二酸化スズ、三酸化モリブデン、ナトリウムをシリカに担持した触媒を用いて、トランスブテンからMEKを製造する記載がある。

他に、類似の触媒を用い、反応原料中に酸素を少量含むオレフィンと水蒸気からなるガスと、酸素を多量に含むガスとを交互に触媒に接触させる方法がある。 (例えば、特許文献5参照。)

【0006】

特許文献5の実施例には二酸化スズ、三酸化モリブデンをシリカに担持した触媒を用いて、n-ブテンからMEKを製造する記載がある。

しかしながら、一般に該反応を固定床で行った例が多く、触媒を流動床反応器と再生器間を循環させる方式で行う反応に関する詳細な開示はない。

- 【特許文献1】特開昭49-72209号公報
【特許文献2】特開昭59-163335号公報
【特許文献3】特公昭47-8046号公報
【特許文献4】特開昭49-61112号公報
【特許文献5】特公昭49-34652号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、水蒸気の下に、酸化物触媒を用いて、気相でアルケンから対応するアルコール及び／又はケトンを製造する反応において、触媒活性を一定に保ちながら、極めて高い選択率で目的生成物を製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、(a) モリブデン及び／又はスズの酸化物を含有する酸化物触媒を用い、(b) 該反応を分子状酸素を供給しない条件で、流動床反応器と再生器間で該触媒を循環させる方式で実施する際、(c) 該反応器から該再生器間及び／又は該再生器から該反応器間に、ストリッパ部を設けることがその目的に適合しうることを見だし、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は下記に示された製造方法に関する。

【0009】

(1) 水蒸気の下に、少なくとも1種のアルケンを含有する原料を気相で酸化物触媒と接触させて反応を行うことによって、該アルケンに対応するアルコール及び／又はケトンを製造する方法であって、(a)～(c)の要件を満たすことを特徴とする上記アルコール及び／又はケトン製造する方法。

(a) 該酸化物触媒がモリブデン及び／又はスズの酸化物を含有し、

(b) 該反応を分子状酸素を供給しない条件で、流動床反応器と再生器間で該触媒を循環させる方式で行ない、

(c) 該反応器から該再生器間及び／又は該再生器から該反応器間に、ストリッパ部を設ける。

【0010】

(2) 前記ストリッパ部を再生器から反応器間に設けることを特徴とする(1)に記載の方法。

(3) 前記アルケンが1-ブテン及び／又は2-ブテンであることを特徴とする(1)又は(2)に記載の方法。

(4) 前記酸化物触媒がモリブデン及びスズの酸化物を含有し、モリブデンとスズの原子比 $X = \{Mo / (Sn + Mo)\}$; ここで Mo は該酸化物触媒中のモリブデンの原子数であり、 Sn は該酸化物触媒中のスズの原子数である。} が、 $0 \leq X < 0.50$ の範囲であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の方法。

(5) 前記酸化物触媒がモリブデン及びスズの酸化物を含有し、モリブデンとスズの原子比 $X = \{Mo / (Sn + Mo)\}$; ここで Mo は該酸化物触媒中のモリブデンの原子数であり、 Sn は該酸化物触媒中のスズの原子数である。} が、 $0.01 \leq X \leq 0.24$ の範囲であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明の製造方法によれば、不要な原料の損失を低減し、目的生成物の選択率を高めたアルケンからアルコール及び／又はケトンの製造方法が提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の方法に用いられる触媒は、モリブデン及び／又はスズの酸化物を含有する触媒

である。

これらの酸化物は、単独で用いても良いが、モリブデンとスズの酸化物の両方を機械的混合及び／又は複合酸化物として用いることにより、触媒活性や目的生成物の選択率を向上させる効果がありより好ましい。また、触媒活性や目的生成物の選択率の更なる向上のために、他元素の酸化物を添加することもできる。周期律表第4族、第5族、第6族、第8族、第9族、第10族、第11族、第14族、第15族に属する元素が好ましく、より好ましくは、第4族元素がチタン、ジルコニウムであり、第5族元素がバナジウム、ニオブであり、第6族元素がタングステン、クロムであり、第8族元素が鉄であり、第9族元素がコバルトであり、第10族元素がニッケルであり、第11族元素が銅であり、第14族元素が鉛であり、第15族元素がビスマス、アンチモン、リンである。ここで云う周期律表とは、化学便覧基礎編I改訂4版（日本化学会編、丸善、1993年）I-56頁記載の18族型元素周期律表のことである。微量であれば、ナトリウム、カリウム、ルビウム等のアルカリ金属やマグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属の酸化物を更に添加しても良い。

【0013】

また、これらの酸化物は適切な担体に担持して用いることがより好ましい。担体としてはシリカ、シリカアルミナ、アルミナ、チタニア、シリカチタニア、ジルコニア、シリカジルコニア等の無機酸化物が好ましく、特に好ましくはシリカである。更に、触媒の機械的強度を増すためにカオリン、タルク等の粘土を添加しても良い。

該酸化物触媒がモリブデン及びスズの酸化物を含有する場合、モリブデンとスズの原子比 $X = \{Mo / (Sn + Mo)\}$; ここで Mo は該酸化物触媒中のモリブデンの原子数であり、 Sn は該酸化物触媒中のスズの原子数である。} が、 $0 \leq X < 0.50$ の範囲が好ましく、より好ましくは $0.01 \leq X \leq 0.24$ の範囲であり、より更に好ましくは $0.05 \leq X \leq 0.24$ の範囲であり、特に好ましくは $0.08 \leq X \leq 0.15$ の範囲である。

【0014】

該原子比 X は触媒活性の観点から0以上であり、触媒を焼成する際にモリブデンの結晶が触媒外部に析出する傾向を防ぐため、また流動床触媒として用いる際には触媒の流動性の低下を防ぐため 0.50 未満である。

以下、本発明に用いる酸化物触媒の調製方法について詳細に述べる。

触媒調製は、主に1) 触媒原料溶液の調製工程、2) 原料溶液の乾燥工程及び触媒前駆体の焼成工程から成る。

1) 触媒原料溶液の調製工程

触媒の活性種である酸化物（以降、用語「酸化物」は複合酸化物も包含するものとする。）を形成する原料の化学的形態に特に制限はない。好ましくは、 $200 \sim 1000^\circ\text{C}$ において酸化物を形成する塩、化合物を用いる。例えば、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、アンモニウム塩、塩化物、水酸化物等である。また、市販の酸化物をそのまま用いることもできる。

【0015】

通常、原料の1種以上を水又は適切な溶媒に、 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ で十分に溶解させる。この時該原料の溶解度を高めるため、溶液の液性を酸性又はアルカリ性に制御しても良い。難溶性の場合は過酸化水素等を添加する場合もある。

原料溶液はそのまま乾燥しても良いが、先述の様に適切な担体に担持させるべく、担体成分を含有する粉末、溶液、ゾル、ゲル等と十分混合することが好ましい。

この時、硝酸塩、硫酸塩、塩化物等を酸化物原料として用いる場合には、後の焼成工程で腐食性ガスが発生するために、アンモニア水を添加し水酸化物に変換することが好ましい。更に粘度等を調節するために、該混合液の液性を酸性やアルカリ性に調整しても良い。

【0016】

2) 触媒原料溶液の乾燥工程・触媒前駆体の焼成工程

この工程は、上記触媒原料溶液（以降、用語「触媒原料溶液」は担体成分を含む場合も

包含するものとする。) から乾燥により溶媒を除去し触媒前駆体を得、その後焼成等の処理をして酸化物触媒に変換する工程より成る。

触媒原料溶液の乾燥方法に特に制限はない。例えば、エバポレーターで該触媒原料溶液から減圧下に 50～90℃で溶媒を除去後、真空乾燥器にて 50～150℃で 1～48 時間乾燥する方法や、150～300℃に加熱したホットプレート上に該触媒原料溶液をノズルで吹き付け乾燥する方法、またスプレードライヤー（噴霧熱風乾燥器）を用いて乾燥する方法等が挙げられる。工業的にはスプレードライヤーでの乾燥が好ましい。スプレードライヤーとは乾燥室、原料液噴霧部、熱風吸気・排気部、乾燥粉末回収部からなる熱風乾燥器のことであり、好ましい噴霧乾燥条件は、該触媒原料溶液をポンプを用いて供給し、ロータリーアトマイザー（遠心式噴霧器）、加圧ノズル、二流体ノズル（ガス式噴霧器）等により乾燥室内に噴霧する。噴霧された該触媒原料溶液の液滴は、入口温度 150～500℃に制御された熱風と向流または並流に接触され溶媒を蒸発し、乾燥粉末として回収される。

【0017】

この様にして得た乾燥触媒前駆体を焼成する方法に特に制限はない。好ましくは、電気炉中で窒素等の不活性ガス及び／又は酸素含有ガスの流通下、400～1000℃で 0.5～48 時間焼成する。

更に、活性種の分散性を良くするために、焼成前又は後に水蒸気で 150～500℃で 0.5～48 時間処理しても良い。

後述の様に、本発明の反応は、流動床反応形式で実施されるので、触媒原料溶液をスプレードライヤーを用いて乾燥し、成形された触媒前駆体を得、酸素含有ガスを流通させながら 500～800℃で 1～24 時間焼成する方法が特に好ましい。

【0018】

次に、本発明の方法につき述べる。

本発明の方法とは、水蒸気の存在下、気相でアルケンを含有する原料を分子状酸素を供給しない条件で酸化物触媒と接触させて反応を行い、該アルケンから対応するアルコール及び／又はケトンを製造する反応である。

反応の機構は明確ではないが、本発明者らは、まずアルケンと水蒸気との水和反応によりアルコールを生成し、次に生成したアルコールと酸化物触媒の格子酸素とが酸化的脱水素反応を起こして、ケトンを生成するものと推定している。

反応原料に含有されるアルケンは、好ましくは、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン（シス及び／又はトランス）、ペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、ヘプテン、オクテン、シクロオクテン等が挙げられる。更に好ましくはプロピレン、1-ブテン、2-ブテン（シス及び／又はトランス）、シクロヘキセンであり、特に好ましくは1-ブテン、2-ブテン（シス及び／又はトランス）である。これらは単独で用いても良いが、2種以上を混合して用いることもできる。

【0019】

反応原料には窒素ガス、アルゴンガス、二酸化炭素ガス、メタンガス、エタンガス、プロパンガス、ブタンガス等の反応に不活性なガスを希釈ガス、キャリアーガスとして混合、同伴させても良い。

反応器に供給する水蒸気量／反応器に供給するアルケン量（モル比）は、好ましくは反応速度の点から 0.05 以上、また効果の点から 10.0 以下であり、より好ましくは 0.2～5.0 であり、特に好ましくは 0.5～2.0 である。

反応器には分子状酸素を供給せず、酸化物触媒の格子酸素を主たる反応の酸素源として用いる。

【0020】

アルケンの触媒に対する供給量（重量空間速度（WHSV））に特に制限はない。好ましくは、0.01～10 Hr⁻¹ であり、より好ましくは 0.05～5 Hr⁻¹ である。特に好ましくは 0.1～2 Hr⁻¹ である。

重量空間速度（WHSV）は以下の式で定義される。

$WHSV (Hr^{-1}) = \text{アルケン供給量 (Kg/Hr)} / \text{触媒量 (Kg)}$

反応温度は原料により好ましい範囲が異なるが、一般には130～500℃が好ましい。より好ましくは、200～450℃であり、特に好ましくは、230～350℃である。反応圧力には特に制限はない。好ましくは0.01～5MPaであり、より好ましくは0.01～1MPaであり、更に好ましくは0.03～0.5MPaであり、特に好ましくは0.05～0.3MPaである。

【0021】

本発明の方法に用いられる反応方式は、反応を流動床反応方式で行いながら、反応に供した触媒を、再生器に連続的又は間欠的に抜き出し、再生処理した後、該触媒の全部又は一部を連続的又は間欠的に流動床反応器に戻す操作を繰り返す、いわゆる触媒循環方式で行う。

図1は流動床反応器、再生器、ストリッパ部の概略図を示す。触媒循環量は、転化率が一定になるように決定する。

触媒再生は、触媒再生に必要な温度、時間で酸素ガス含有雰囲気下に再生処理を行う。特に、アルケンから対応するアルコール及び／又はケトンを製造する反応を分子状酸素の存在しない条件で行う場合には、酸化触媒の格子酸素が酸素源として使用されるため、触媒再生時に格子酸素も同時に補充できるため好ましい。

【0022】

反応器から再生器間にはストリッパ部を設る。このストリッパ部にN₂、炭酸ガス、水蒸気等の不活性ガスを流通し、反応器から再生器に輸送される触媒と向流又は並流に接触させる（この様な操作を「ストリッピング」、その操作が行われる場所を「ストリッパ」と定義する。）ことにより、触媒に吸着又は触媒と同伴して再生器に輸送され、燃焼又は廃棄され損失となる原料のアルケンを減少させることができる。また、再生器から反応器間に同様にストリッパ部を設け、上記の不活性ガスで再生器から反応器に輸送される触媒をストリッピングすることにより、再生器の酸素ガスが反応器内に持ち込まれることを低減できる。反応器内への酸素ガスの混入は、過度な酸化による副生物を増加させ、目的生成物の選択率を低下させるため、再生器から反応器間にストリッパ部を設けることは目的生成物の選択率を維持する上で、極めて有益な効果を持つ。

【0023】

図1に流動床反応器、触媒再生器、ストリッパ部の概略図を示す。

ストリッパ部の設け方や形状に特に制限はない。反応器や再生器と一体型であっても良いし、個別に設けても良い。一体型にする場合には、反応器や再生器から延ばされた部位を設け、そこに上記の不活性ガスを供給してストリッピングすることが好ましい。

ストリッピングする条件に特に制限はない。不活性ガスの供給量／輸送する触媒質量（容量／質量比）は、好ましくは0.1～1000の範囲であり、より好ましくは1～500の範囲であり、特に好ましくは1～200の範囲である。温度は好ましくは0～500℃であり、より好ましくは0～300℃であり、特に好ましくは5～200℃である。時間は好ましくは0.1秒～10Hrであり、より好ましくは1秒～5Hrであり、特に好ましくは30秒～1Hrである。触媒の流れと不活性ガスは向流に接触することが好ましい。

【0024】

以上の様な反応により得られたアルコール及び／又はケトンを含む反応混合物から、冷却、蒸留、抽出等の公知の回収、分離、精製操作により、アルコール及び／又はケトンを回収できる。未反応のアルケンについては反応混合物から分離後、必要に応じリサイクルして反応原料の一部として利用できる。

例えば、1-ブテン及び／又は2-ブテンからMEKを製造する場合には、反応混合物を冷却し、MEKと水蒸気を凝縮させる。これを気液分離した後、凝縮液からMEKを回収する。MEKを回収した後の酢酸等の副生物を含む回収水の全部又は一部は、再度水蒸気として反応器にリサイクルする。凝縮しなかったガス相は圧縮・冷却により、気相に同伴したMEKを液化・回収するとともに、未反応の1-ブテン及び／又は2-ブテンは必

要に応じて炭酸ガス等の軽質ガスを分離し、全量または一部を再度反応器にリサイクルする。

【実施例】

【0025】

以下、実施例及び比較例により、本発明を更に具体的に説明する。尚、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下に使用した分析装置と分析条件を記す。

(反応ガス分析)

ガスクロマトグラフィー島津GC-17A、キャピラリーカラムSPB-1 ($\phi 0.25 \times 60\text{m}$)、INJ温度 250°C 、FID温度 250°C 、カラム温度 $40^\circ\text{C} \times 10\text{min}$ 、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 昇温、 $200^\circ\text{C} \times 8\text{min}$ 保持

(反応ガス中二酸化炭素、一酸化炭素分析)

ガスクロマトグラフィー島津GC-8A、充填カラムPorapakQ ($\phi 3 \times 2\text{m}$) 及びMS-5A ($\phi 3 \times 3\text{m}$) の並列カラム、INJ温度 70°C 、TCD温度 70°C 、カラム温度 70°C 保持

(触媒化学組成分析)

EPMA (Scanning Electron Microanalyzer) 日立製作所製 X-650

【0026】

[参考例1] (触媒Aの調製)

塩化第二スズ5水塩9380gを純水60Lに溶解し、シリカ微粉末(商品名:日本アエロジル株式会社製アエロジル200V)3040gを添加し、500rpmで攪拌しながら、8質量%アンモニア水をpHが5~7になるまで添加し、シリカとスズ水酸化物との白色沈殿を得た。この白色沈殿をろ過後、純水で十分洗浄した。このケーキにモリブデン酸アンモニウム660gを純水12.7Lに溶解した水溶液を添加し、均一なスラリーとした後、濃硝酸を添加し、スラリーのpHを2~4とした。このスラリーをスプレードライヤーで噴霧乾燥し球形の成形体粉末を得た。得られた成形体粉末を電気炉中で空気雰囲気において 650°C で1時間焼成した。この触媒Aの組成をEPMA組成分析装置にて分析したところ、 SnO_2 51質量%、 MoO_3 7%質量%、 SiO_2 42質量%であった。この触媒Aの $\text{Mo}/(\text{Sn}+\text{Mo})$ 原子比は0.13であり、流動床触媒に好適な滑らかな球形をし、十分な機械的強度を有していた。

【0027】

[参考例2] (触媒Bの調製)

参考例1とほぼ同様の方法で組成の異なる触媒Bを調製した。この触媒Bの組成は、 SnO_2 48質量%、 MoO_3 11%質量%、 SiO_2 41質量%であった。この触媒Bの $\text{Mo}/(\text{Sn}+\text{Mo})$ 原子比は0.19であり、流動床触媒に好適な滑らかな球形をし、十分な機械的強度を有していた。

【0028】

[参考例3] (触媒Cの調製)

参考例1とほぼ同様の方法で組成の異なる触媒Cを調製した。この触媒Cの組成は、 SnO_2 65質量%、 MoO_3 5%質量%、 SiO_2 30質量%であった。この触媒Cの $\text{Mo}/(\text{Sn}+\text{Mo})$ 原子比は0.07であり、流動床触媒に好適な滑らかな球形をし、十分な機械的強度を有していた。

【0029】

[参考例4] (触媒Dの調製)

参考例1とほぼ同様な方法で触媒Dを調製した。この触媒Dの組成は、 SnO_2 31質量%、 MoO_3 30%質量%、 SiO_2 39質量%であった。この触媒Dの $\text{Mo}/(\text{Sn}+\text{Mo})$ 原子比は0.50であり、成形粉末が塊を作り焼成が均一にできず、流動床触媒に不適であった。

このことから流動床触媒としては、 $\text{Mo}/(\text{Sn}+\text{Mo})$ は0.50未満が好ましい。

【0030】

[参考例 5] (触媒 E の調製)

塩化第二スズ 5 水塩の代わりに四塩化チタンを用いた以外は参考例 1 とほぼ同様の方法で Ti 及び Mo の酸化物からなる触媒 E を調製した。この触媒 F の組成は、TiO₂ 44 質量%、MoO₃ 17 質量%、SiO₂ 39 質量%であった。この触媒 F の Mo / (Ti + Mo) 原子比は 0.18 であり、流動床触媒に好適な滑らかな球形をし、十分な機械的強度を有していた。

【0031】

[実施例 1]

図 1 の様な流動床反応器と触媒再生器からなる反応装置に触媒 A を充填し、触媒 A を反応器と再生器間で循環させながら、反応及び触媒再生を連続的に行う触媒循環方式で流動床反応を実施した。この時、再生器と反応器間にストリッパー装置 (内径 ϕ 20 × 長さ 60) を設け、不活性ガスの供給量 / 輸送する触媒質量 (容量 / 質量比) を 67 で N₂ を供給し、反応器に戻る前の再生した触媒を 150℃ でストリッピングした。反応器には、1-ブテン / 水蒸気 / N₂ = 20 / 50 / 30 (容量比) の割合の原料を反応器の触媒量に対し、重量空間速度 (WHSV) = 0.2 で供給した。反応温度は 250℃ であった。再生器には空気と N₂ の混合ガスを供給した。上記反応を約 10 時間連続した結果の一部を表 1 に示す。

【0032】

以下に定義を示す。全て炭素基準で示す。

1-ブテン及び / 又は 2-ブテンの転化率 = $(F - L) / F \times 100$

各成分の選択率 (mol %) = $P / (F - L) \times 100$

F : フィードした 1-ブテン及び / 又は 2-ブテン量 (Cmol)

L : 未反応の 1-ブテン及び / 又は 2-ブテン量 (Cmol)

P : 生成した各成分量 (Cmol)

1-ブテンの異性化反応の生成物である 2-ブテンは原料として再使用できるため、未反応物として扱った。

表中の副成物とは、CO₂、CO、アセトン、酢酸、ブチルアルコール、炭素数 5 以上のオリゴマー等である。

【0033】

[比較例 1]

ストリッパー部を設けず、再生器から抽出した触媒をそのまま反応器に戻した以外は実施例 1 とほぼ同様の条件で触媒循環方式の流動床反応を実施した。上記反応を約 10 時間連続した結果の一部を表 1 に示す。

【0034】

[実施例 2]

重量空間速度 (WHSV) = 0.4 で供給した以外は、実施例 1 とほぼ同様にストリッピングを行い、ほぼ同様の条件で触媒循環方式の流動床反応を実施した。上記反応を約 10 時間連続した結果の一部を表 1 に示す。

【0035】

[比較例 2]

ストリッパー部を設けず、再生器から抽出した触媒をそのまま反応器に戻した以外は実施例 2 とほぼ同様の条件で触媒循環方式の流動床反応を実施した。上記反応を約 10 時間連続した結果の一部を表 1 に示す。

実施例 1 と比較例 1 の比較及び実施例 2 と比較例 2 の比較から、再生器から反応器間でストリッピングすることにより、目的生成物の選択率を向上できることが判る。

【0036】

[実施例 3]

触媒 B を用いた以外は実施例 1 とほぼ同様の条件で触媒循環方式の流動床反応を実施した。上記反応を約 10 時間連続した結果の一部を表 1 に示す。

【0037】

[実施例 4]

触媒 C を用いた以外は実施例 1 とほぼ同様の条件で触媒循環方式の流動床反応を実施した。上記反応を約 10 時間連続した結果の一部を表 1 に示す。

【0038】

[実施例 5]

触媒 E を用いた以外は実施例 1 とほぼ同様の条件で触媒循環方式の流動床反応を実施した。上記反応を約 10 時間連続した結果の一部を表 1 に示す。

ほかに触媒 A を用いて、原料のアルケンを 1-ブテンからプロピレン、シクロヘキセンに変更して実施例と同様な反応を行っても、再生器と反応器間にストリッピング部を設けて、再生器から反応器に戻る触媒をストリッピングした場合、目的生成物の選択率を向上できることを認めた。

【0039】

【表 1】

	触媒	触媒組成 Mo/(Sn+Mo) (原子比)	WHSV (Hr ⁻¹)	再生器から 反応器間の ストリップピング	反応時間	転化率 (%)	MEK 選択率 (%)
実施例1	A	0.13	0.2	有	1Hr	14.9	94.0
					3Hr	16.0	94.5
比較例1	A	0.13	0.2	無	1Hr	11.8	89.0
					3Hr	11.3	88.8
実施例2	A	0.13	0.4	有	1Hr	10.0	97.2
					3Hr	9.0	93.2
比較例2	A	0.13	0.4	無	1Hr	8.9	84.9
					3Hr	8.8	80.3
実施例3	B	0.19	0.2	有	3Hr	16.0	94.0
実施例4	C	0.07	0.2	有	3Hr	13.5	94.0
実施例5	E	0.18 ^{*1}	0.2	有	3Hr	16.0	93.5 ^{*2}

*1 : Mo/(Ti+Mo) (原子比) を示す。

*2 : 実施例5に限り、MEKとブタノールの選択率の合計を示す。MEKとブタノールの選択率の比はほぼ1:1であった。

【産業上の利用可能性】

【0040】

本発明の製造方法は、気相で水蒸気の存在下に酸化物触媒を用いて、アルケンから対応するアルコール及び／又はケトンを製造する反応を反応器と再生器間で触媒を循環する方式で行う場合に、目的生成物の選択率を向上させる効果があり、上記の製造方法として有用である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 1 】

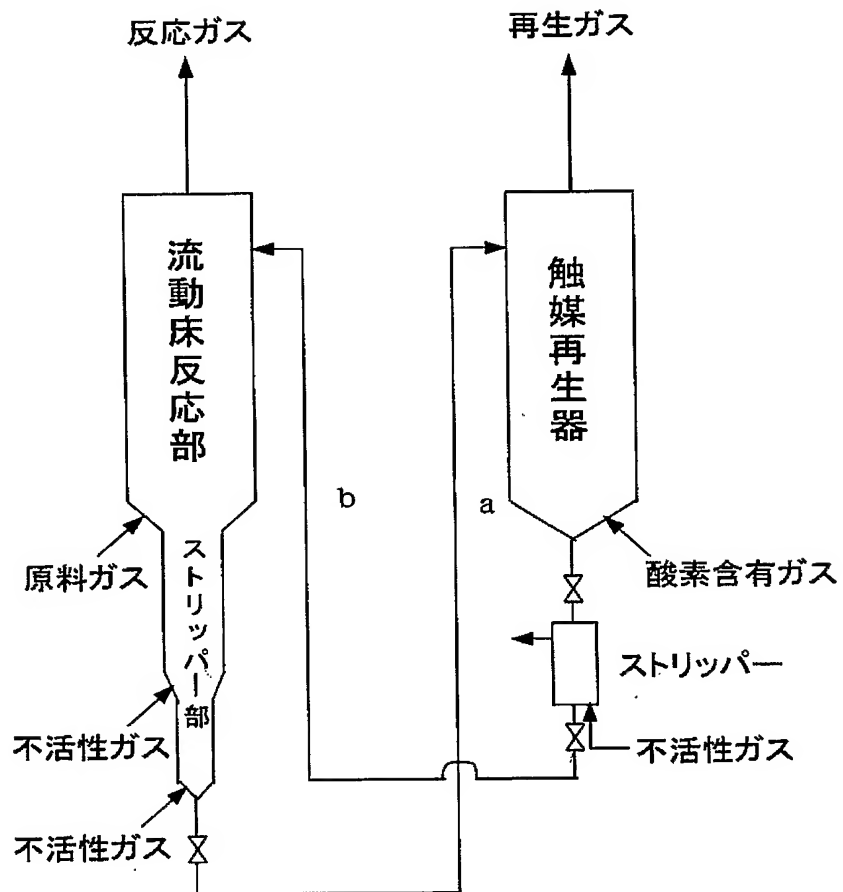
【図 1】 本発明の流動床反応器、再生器、ストリッパーの概略図である。

【符号の説明】

【 0 0 4 2 】

- a 触媒拔出しライン
- b 触媒リサイクルライン

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸化物触媒を用いた気相反応において、原料の不要な損失を低減し、目的生成物の選択率を高めたアルケンから対応するアルコール及び／又はケトンの製造方法の提供。

【解決手段】 モリブデン及び／又はスズの酸化物を含有する酸化物触媒を用い、流動床反応器と再生器間で触媒を循環する方式で反応を行う際に、反応器から再生器間及び／又は再生器から反応器間にストリッパー部を設ける。

【選択図】 選択図なし

特願 2 0 0 4 - 0 3 3 9 8 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 4 6 3 1 4]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社